

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-089391

(43)Date of publication of application : 20.05.1985

(51)Int.Cl. B41M 5/18
// G03C 1/54

(21)Application number : 58-196001

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 21.10.1983

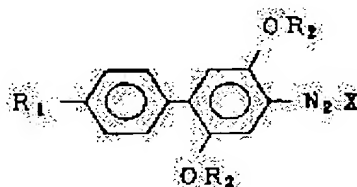
(72)Inventor : SATO KOJI
OBA YUJI

(54) LIGHT FIXING TYPE HEAT-SENSITIVE MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a single-layer-structure light fixing type heat-sensitive medium with a lower texture density after the fixing by providing a thermosensitive color forming layer containing a specified diazonium salt dispersed in the form of particles and a coupler as main component on a base material.

CONSTITUTION: A thermosensitive color forming layer containing diazonium salt dispersed in the form of particles as given by the formula and a coupler as main component is provided on a base material to apply as a single-layer-structure light fixing type heat-sensitive medium. This can lower the texture density after the fixing. In the formula, R1 represents a lower alkyl group or lower alkoxy group, R2 1W6C alkyl group and X anion component. The coupler herein used shall be hard to dissolve in water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

訂正有り

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-89391

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月20日

B 41 M 5/18
// G 03 C 1/54

103

6906-2H
8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光定着形感熱記録媒体

⑯ 特 願 昭58-196001

⑰ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑱ 発 明 者 佐 藤 弘 次 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 大 庭 有 二 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話公社

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名

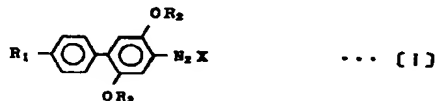
明 細 書

1 発明の名称

光定着形感熱記録媒体

2 特許請求の範囲

1. 微粒子として分散したジアゾニウム塩及び
 カップラーを主成分として含む感熱発色層を
 基材上に設けて成る光定着形感熱記録媒体に
 おいて、該ジアゾニウム塩が、下記一般式 I:



(式中 R₁ は低級アルキル基又は低級アルコキシ基、R₂ は炭素数1～6のアルキル基、X は対アニオン成分を示す)

で表されるジアゾニウム塩であることを特徴とする光定着形感熱記録媒体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は加熱により記録し、光照射により非

記録部分の定着を行う光定着形感熱記録媒体に関し、より詳細には高感度で熱記録が可能であり、かつ定着後の地肌温度が低い光定着形感熱記録媒体に関する。

〔従来技術〕

熱ヘッドを用いて電気的情報を熱に変換することによつて記録を行う感熱記録方式は装置が小型軽量化でき、無騒音の記録ができる等の利点からファクシミリやプリンターに多く用いられるようになつてきた。従来感熱記録紙としては有機酸金属塩と還元剤の反応を用いたいわゆる金属キレート型及び電子供与性物質と電子受容性物質との反応を利用した染料発色型が用いられている。しかしながらこれらのものは記録が定着できないために再加熱により発色したり、接着剤及びセロハンテープや朱肉などによつて発色あるいは消色してしまう問題点があつた。そこでこれらの欠点を解決した定着可能な感熱記録紙の開発が求められている。こうした目的を実現するため、ジアゾ発色系を感熱記録紙に

特開昭60-89391(2)

応用する試みが近年開始された。記録はジアゾニウム塩とカップラーを加熱によつて反応させアゾ色素を形成することにより行われ、記録後更に光照射を行い未記録部分のジアゾニウム塩を光分解することにより定着を行うものである。こうした光定着形感熱記録媒体は露光と加熱の順序が逆になるものの、いわゆる熱現像ジアゾ写真法の技術の延長としてとらえることができる。しかしながら感熱記録では加熱はサーマルヘッドで数mmと極めて短い時間に行われるため、熱感度としては従来の熱現像ジアゾ媒体よりもはるかに優れたものが要求される。また、サーマルヘッドでの記録に特有の問題であるステイキングやヘッドへのカス付着を解決する必要もある。更に過去約30年にわたつて熱現像ジアゾ紙の開発は、下記(1)~(5)にまとめられる各種の試みが行われてきたにもかかわらず、十分なる特性を持つものが得られるには至っていないのが現状である。

(1) 尿素の様な熱分解により塩基性雰囲気を作

る現像剤を系中に含有させる方法

(2) トリクロロ酢酸の様な熱分解性の酸性物質を系中に含有させる方法

(3) γ-レズルリン酸の様な加熱により、活性化されてカップリング性を持つ化合物を系中に含有させる方法

(4) ジアゾスルホナートの様な加熱により活性化されて、カップリング性を持つジアゾニウム塩を系中に含有させる方法

(5) 熱溶解性の塩基性物質をマイクログラセム化したり、あるいは高分子バインダーを用いることによつて、ジアゾニウム塩、カップラー、及び酸性物質等からなる感光層と分離して系中に存在させる方法。

したがつて、単に従来の熱現像ジアゾ写真技術を適用することによつて、光定着形感熱記録媒体を得ることはできない。

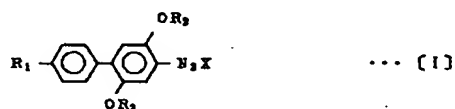
こうした観点に立ち、本発明者等は主要成分であるジアゾニウム塩、カップラーが水溶性でかつ微粒子状に発色層中に分散された1層構

成の光定着形感熱記録媒体を提案し、優れた熱感度と保存安定性を両立できることを明らかにした。しかしながら、定着後の地肌濃度が一般に高く、コントラストが悪くなる欠点があつた。〔発明の目的〕

本発明の目的は、より定着後の地肌濃度が低い1層構成系の光定着形感熱記録媒体を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明を概説すれば、本発明は光定着形感熱記録媒体の発明であつて、微粒子として分散したジアゾニウム塩及びカップラーを主成分として含む感熱発色層を基材上に設けて成る光定着形感熱記録媒体において、該ジアゾニウム塩が、下記一般式I:

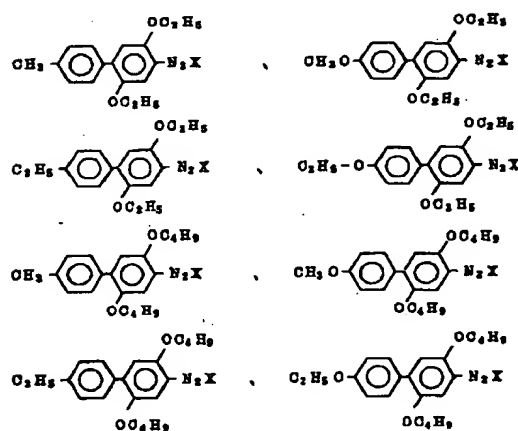


(式中R₁ は低級アルキル基又は低級アルコキ

シ基、R₂ は炭素数1~6のアルキル基、Xは対アニオン成分を示す)

で表されるジアゾニウム塩であることを特徴とする。

上記一般式Iで表される化合物の例としては下記ものが挙げられる。



ここでXとしてはBF₄⁻、PF₆⁻、ナトリウム

特開昭60-89391(3)

エニルホウ素 (TPB⁻)、アリアルスルホン酸、チオシアン酸 (SCN⁻)、等の対アニオン成分が用いられる。これらの対アニオンを持つことにより一般にジアゾニウム塩は水溶性となるため、水分散液として施工することができる。

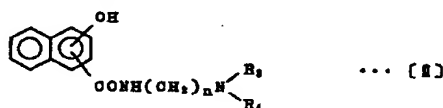
これらのジアゾニウム塩を、層構成系の光定着形態記録媒体に適用すると、定着後の地肌濃度の低減に有効であることが見出され、本発明を完成するに至つたものである。一般式 I の構造のジアゾニウム塩が何故地肌濃度低下に有効であるかについては、必ずしも明確ではないがビフェニル構造を基本としているため、下記の様な含窒素ジアゾニウム塩と異なり光分解によつて着色性の化合物、例えばキノイド構造をつつた化合物を生成し難いためと推定される。



本発明で用いられるカップラーとしてはジア

ゾニウム塩と同様、水に難溶性のものが使用される。具体例として α -ナフトール、2,7-ジヒドロキシナフタレン、フロログルシド、ナフトール AS、ナフトール AS-OL、ナフトール AS-BO、ナフトール AS-MX、ナフトール AS-BB、ナフトール AS-D、ナフトール AS-BW 等のナフトール染料系カップラー及び 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸- α -トルイジノアミド、4-メトキシ-1-ナフトール、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸メチルエステル等のものが挙げられる。

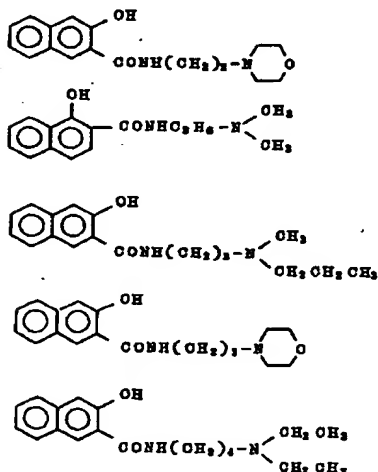
また、下記一般式 II :



(ただし、 $n=1\sim 18$ 、基 R_3 、 R_4 は $C_1\sim C_{18}$ のアルキル基、又は R_3 、 R_4 はそれらが結合する N 原子と共に複素環を形成していてもよい。) で表される塩基性残基を有するカップラ

ーを使用すると塩基性物質を使用しなくとも十分な熱感度を得られ、また、塩基性物質を使用した場合には更に熱感度が向上する利点がある。

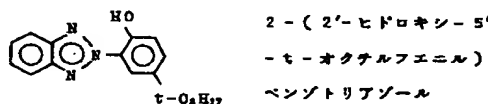
次に、上記一般式 II で表されるカップラーの具体例を示す。



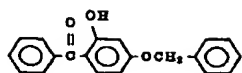
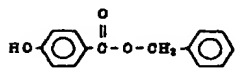
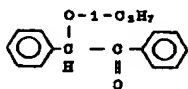
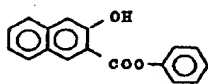
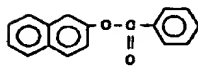
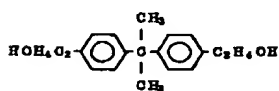
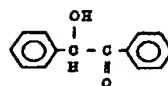
本発明において用いられる塩基としては、塩基性が強く、かつ水に難溶性のジアジニウム塩基やイミダゾール塩基が挙げられる。

本発明においては以下の熱可塑性物質を併用することもできる。この様な例としては、みつろう、セラックワックスなどの動物性ワックス類、カルナバワックスなどの植物性ワックス類、パラフィンワックス類、微晶ワックス、石油ワックスなどの石油ワックス類、ポリエチレンワックス、その他の合成ワックス類、例えば高級脂肪酸の多価アルコールエステル、高級ケトン、高級アミド、高級脂肪酸とアミンとの縮合物、合成パラフィン、芳香族カルボン酸と高級脂肪酸アミンとの縮合物、芳香族アミンと高級脂肪酸の縮合物などが挙げられる。

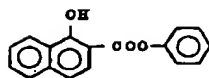
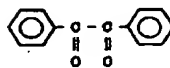
また以下の化合物も使用可能であつた。



特開昭60-89391(4)

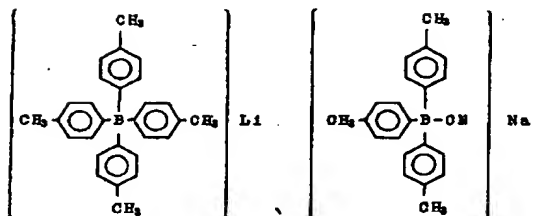
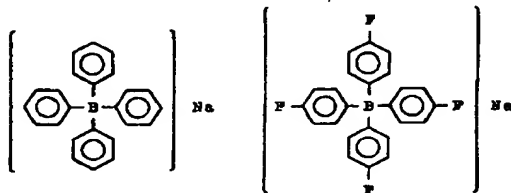
2-ヒドロキシ-4-
ベンゾイルオキシベンゾ
フェノンp-ヒドロキシ安息香
酸ベンジルベンゾインイソプロピ
ルエーテル2-ヒドロキシ-3-
ナフトエ酸フェニルβ-ナフトールベンゾ
エート4,4'-ビス(ヒドロキ
シエテル)ビスフェノ
ールA

ベンゾイン

1-ヒドロキシ-2-
ナフトエ酸フェニル

ベンジル

以上の成分の他に、ジアゾニウム塩の水難溶
化剤を加えると保存安定性が更に増加する。こ
のような水難溶化剤としては以下のものが挙げ
られる。



本発明の光定着形感熱記録媒体は基材上に適
当な結着剤及びその他の顔料剤と共に、各成分
を一層の記録層を設けて作製される。

本発明で用いられる基材としては上質紙、コ
ート紙、アート紙、ラミネート紙、合成樹脂フ
ィルム、織布シート、金属、ガラス等が使用で
きる。

結着剤としては一般に知られているポリビニ
ルアルコール、カルボキシメチルセルロース、
ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、カゼイ
ン、ゼラチン、デンプン、イソブチレン-無水
マレイン酸共重合体塩、ポリアクリル酸塩、ヒ
ドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルセルロース等の水溶性バインダー、ステレン
-ブタジエンラタックス、アクリロニトリル-
ブタジエン等のラタックス類、ポリ酢酸ビニル、
ポリアクリル酸エステル等の各種エマルジョン
類、を用いることができる。

また、酸化防止剤としてアオ尿素、アスコル
ビン酸等を添加することもできる。この他にス
タイツキング防止及び筆記性を改良する目的で、
シリカ、酸化チタン、水酸化アルミニウム、炭
酸カルシウム等の公知の顔料を使用することが
できる。

本発明において発色層は1層構成であるが、
発色層上に保護層を設けることも可能である。

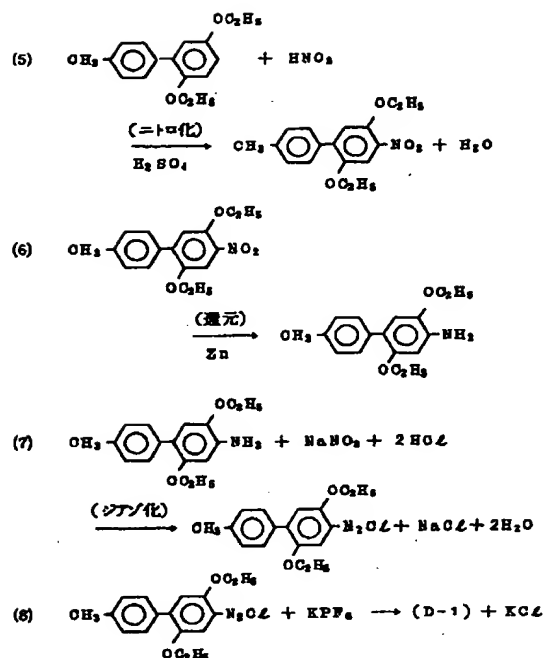
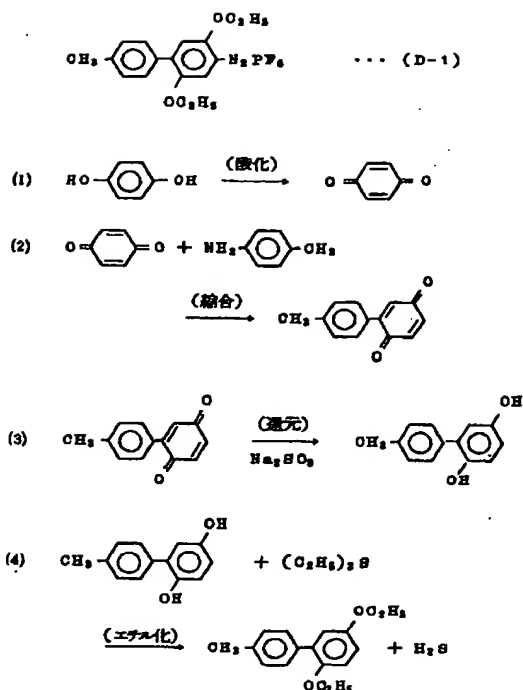
〔実施例〕

以下本発明を実施例により具体的に説明する
が、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

以下の順に従つて下記のジアゾニウム塩を合
成した。

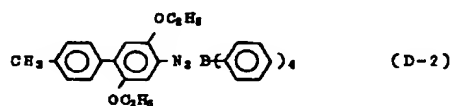
特開昭60-89391(5)



原料としてハイドロキノン220gを使用し、最終的に5.8gのD-1を得ることができた。

合成例2

合成例1の最終段階において KPF_6 の替りに $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ を用いることによつて下記のジブジウム塩を合成した。



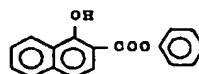
実施例1

下記処方に従つて水分散液を混合し、塗料を得た。なお括弧内は固形分濃度(重量%)を表す。

D-1の水分散液(20%)	10g
 $\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}$ O	の水分散液(20%)
	2.5g

1,3-ジオルトトリルグアニジンの水分散液(20%)

2.5g



の水分散液(20%)

4.25g

炭酸カルシウムの水分散液(20%)

10.0g

$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の水溶液(20%)

5g

ポリビニルアルコール水溶液(10%)

7.5g

この塗料を上質紙上にワイヤーバーを用いて塗工し、光定着形感熱記録媒体を得た。塗布量は $5\text{g}/\text{m}^2$ であつた。G3形感熱ファクシミリで記録したところ、濃度1.1の青色画像が得られた。40℃、90%RH下に24時間保存後も地かぶりはほとんどみられず十分な保存安定性を示した。記録後フラッシュ光源によつて照射することによつて定着することができた。定着後の地肌濃度を下記表1に他の例と共に示す。なお地肌濃度はフォトデンシトメータPDA-60

(小西六社製)で測定した。

表 1

例	フィルム	アンバー	レッド	グリーン	ブルー
実施例 1		0.16	0.14	0.17	0.19
比較例 1		0.24	0.25	0.32	0.43
実施例 2		0.17	0.13	0.18	0.20

表 1 に示される様に上記実施例 1 のものの地肌濃度は低い値であり、高いコントラストの記録画像が得られた。

比較例 1

実施例 1 において、ジアゾニウム塩として D-1 の替りに下記のジアゾニウム塩を用いる場合は同様にして光定着形感熱記録媒体を製作した。



実施例 1 と同様の評価を行つたところ、熱感度、保存安定性は同様の特性であり、また、同様の操作で定着できたが、定着後の地肌濃度は

特開昭60-89391(6)

表 1 に示されるがごとく、実施例 1 に比較して高く、コントラストが不十分であつた。

実施例 2

実施例 1 において、ジアゾニウム塩として D-1 の替りに合成例で示した D-2 を使用する場合は同様にして光定着形感熱記録媒体を製作した。実施例 1 と同様の評価を行つたところ、熱感度、保存安定性共実施例 1 と同様の特性を示した。また同様の操作で定着することができた。定着後の地肌濃度も表 1 に示されるがごとく低い値であり、コントラストの高い記録画像が得られた。

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明で見出されたジアゾニウム塩を使用すると、定着後の地肌濃度が低いため、高いコントラストの記録面を与える 1 層構成系の光定着形感熱記録媒体が得られる利点がある。

60- 2604

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正書（自発）

昭和60年9月27日

昭和58年特許願第196001号（特開昭60-89391号，昭和60年5月20日発行 公開特許公報60-894号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2（4）

特許庁長官 宇賀道郎 殿

Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号
B41M 5/18	103	7447-2H
// G03C 1/54		8205-2H

1 事件の表示 昭和58年特許願第196001号

2 発明の名称 光定着形感熱記録媒体

3 補正をする者

方式
特許

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

名 称 (422) 日本電信電話株式会社

代表者 真 藤 恒

4 代 理 人

〒105

住 所 東京都港区西新橋3丁目15番8号

西新橋中央ビル302号 電話(437)-3467

氏 名 弁護士(7850) 中 本 宏

(ほか1名)



5 補正命令の日付 自発補正

6 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

(1)

7 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄を下記のとおり補正する。

(1) 明細書第7頁末行の前に改行して以下の文を加入する。

「一 款式1中の基 R_1 及び R_2 が前記規定した範囲の炭素数を越えると、合成収率が低下する問題点があり、また得られたジアゾニウム塩の安定性が低下する問題点が認められた。」